

DETERMINATION DES CONSTANTES THERMODYNAMIQUES DES HYDRURES SIMPLES ET COMPLEXES DE L'ALUMINIUM. I. UTILISATION DU CALORIMÈTRE CALVET EN TEMPÉRATURE PROGRAMMÉE

P. CLAUDY, B. BONNETOT, J. M. LETOFFE ET G. TURCK

Laboratoire de Physico-chimie Minérale associé au CNRS No. 116, Institut National des Sciences Appliquées, 20 avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne (France)

(Reçu le 28 novembre 1977)

ABSTRACT

The use of a scanning Calvet-type calorimeter has been studied for the determination of thermodynamic constants of aluminium hydride and metal aluminium hydrides. Devices for data acquisition and automatization are described. Electrical and chemical standardization shows a large variation of the calorimetric sensitivity versus temperature, which requires specific treatment of the data points.

RÉSUMÉ

En vue de déterminer les fonctions thermodynamiques des hydrures simples et complexes de l'aluminium, l'utilisation du microcalorimètre Calvet en programme de température a été étudiée. Une chaîne d'acquisition de données et d'automatisation des mesures est décrite. L'étalonnage électrique et chimique montre une variation importante de la sensibilité du calorimètre avec la température, ce qui nécessite un traitement particulier des signaux fournis par le calorimètre.

INTRODUCTION

Les hydrures simples et complexes de l'aluminium sont des produits susceptibles d'utilisations diverses: carburants très énergétiques, moyens de stockage de l'hydrogène ou, en solution dans un milieu convenable, réducteurs en chimie organique ou minérale. Les constantes thermodynamiques de ces hydrures sont insuffisamment connues pour permettre un calcul prévisionnel de leurs performances dans une application donnée.

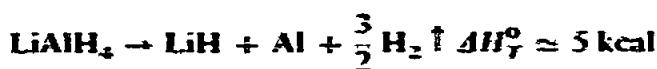
Par exemple pour l'alanate de lithium, LiAlH_4 , il n'existe, à notre connaissance, qu'une mesure de la chaleur spécifique¹ et son enthalpie de formation est située entre -24 et $-30 \text{ kcal mol}^{-1}$ ²⁻³. Notons que ces mesures ont été effectuées par calorimétrie de réaction dans la soude³ ou l'acide chlorhydrique 4 N^2 . Dans ce cas, il est nécessaire de faire intervenir de nombreux termes correctifs pour tenir compte de

l'enthalpie de formation de tous les produits initiaux et finaux dans leurs états respectifs, et supposer que dans l'état final il n'y a pas formation d'un composé du type LiAlCl_4 ni d'alumine même à l'état de trace.

L'enthalpie de réaction est de l'ordre de $-170 \text{ kcal mol}^{-1}$ et si la somme des erreurs n'amène qu'une incertitude de 1% sur la chaleur de réaction, la précision sur l'enthalpie de formation de LiAlH_4 serait de 5 à 7%.

Un calorimètre de réaction (HCl 4 N) en bombe tournante a été réalisé par l'un de nous⁵ et les résultats obtenus sur LiAlH_4 n'ont pas conduit à une meilleure détermination de son enthalpie de formation.

A l'examen des différentes techniques utilisables nous avons estimé qu'il était préférable de mesurer, même avec peu de précision, l'enthalpie de décomposition de nos produits. Reprenons l'exemple de LiAlH_4 , le schéma de sa thermolyse peut-être écrit sous la forme



Cette réaction s'accompagne d'une variation d'enthalpie ΔH_T° qu'il faudra corriger pour obtenir ΔH_{298}° d'après

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_T^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT$$

Si l'erreur sur chaque terme (ΔH_T° et ΔC_p) est de 5% nous voyons qu'il est possible d'atteindre une précision de 1% sur l'enthalpie de formation de LiAlH_4 .

MATERIEL

Choix de l'appareillage

La détermination des enthalpies de formation comme nous venons de l'exposer, nécessite la mesure de l'enthalpie de décomposition et des chaleurs spécifiques des produits. L'appareil permettant ces mesures devra en outre être utilisable avec des produits réagissant à l'air. Notre choix est donc limité aux calorimètres programmables en température et utilisables en isotherme pour les mesures de chaleur spécifique.

Après des essais préliminaires avec différents appareils nous avons choisi d'utiliser le microcalorimètre Calvet haute température (commercialisé par Setaram) programmable jusqu'à une vitesse de chauffage de 50°C h^{-1} . Un certain nombre de travaux ont été consacrés à cette utilisation^{3, 6}. Rappelons qu'il s'agit d'un calorimètre à flux répondant à l'équation de Tian $dQ/dt = k(T_2 - T_1)$, avec $dQ/dt =$ flux de chaleur, $k =$ coefficient, $T_1 =$ température du bloc, $T_2 =$ température cellule.

Montage

Le montage réalisé est représenté Fig. 1. Le signal calorimétrique est amplifié par le N V T24 A (Setaram) et la température est contrôlée par le régulateur RT 3000

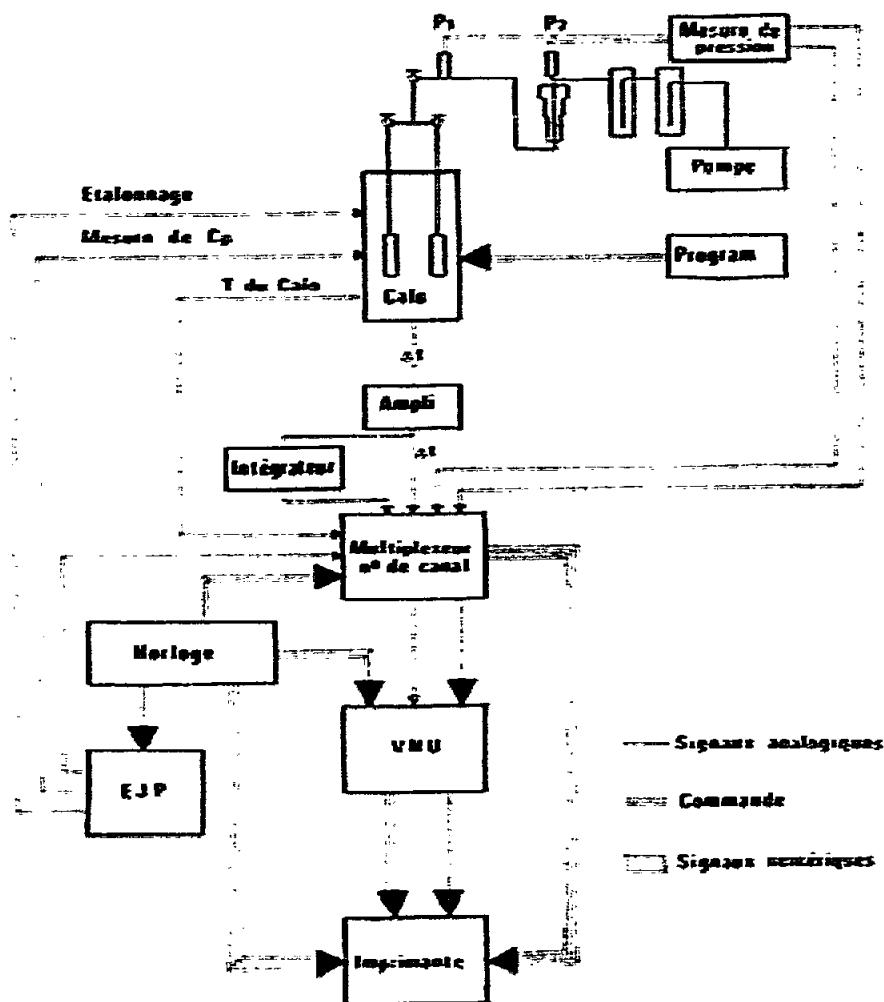


Fig. 1. Schéma synoptique de l'ensemble calorimétrique.

du même constructeur. Les différents signaux sont envoyés sur un enregistreur 6 voies à tracé continu Rikadenki et à une chaîne d'acquisition de données que nous avons réalisée. Elle comporte: une horloge numérique; un multiplexeur sélectionnant une entrée analogique parmi 6 avec affichage du numéro du canal.

Le signal analogique est envoyé sur un voltmètre numérique AOIP (VNU 12 EO22 A₁). Une imprimante thermique Syracuse 14 12 TH enregistre toutes ces données (heure, numéro du canal, tension). Le système fonctionne de la façon suivante.

L'horloge fournit des signaux de temps à une fréquence de 100 Hz au multiplexeur sur lequel est affiché l'intervalle de temps voulu entre deux canaux (de 2 à 500 s). 1,5 s après la commutation d'un canal, le multiplexeur donne l'ordre au voltmètre numérique de faire la conversion et, lorsqu'elle est terminée, il y a impression des données. A la fin de l'intervalle de temps, il y a changement du canal scruté et le cycle se poursuit. Le système a été conçu de sorte que le calorimètre soit interrogé

une fois sur deux. En outre, l'adaptation d'un calculateur traitant les données directement est en cours.

AUTOMATISATION DU FONCTIONNEMENT DU CALORIMÈTRE

L'utilisation du calorimètre nécessite un grand nombre de mesures s'étalant sur une longue période de temps. Il s'agit tout particulièrement de l'étalonnage électrique et des mesures de chaleur spécifique. Ce dernier point sera traité dans la publication suivante.

Pour cela, l'horloge peut fonctionner en programmeur: un relai rapide est fermé de $t = 0$ à $t = t_1$ (t_1 est sélectionné de 1 à 9999 s par bonds de 1 s) puis ouvert de t_1 à t_2 . (t_2 est sélectionné de 100 à 99900 s par bonds de 100 s). Il est bien sûr possible d'intervenir à tout moment pour modifier le programme en cours. L'alimentation EJP 30 (Setaram) a été modifiée pour pouvoir être commandée par l'horloge, et elle ne débite que pendant t_1 .

RAMPE A VIDE. NACELLE

Lors de la décomposition des hydrures, une importante quantité d'hydrogène est dégagée. Ce gaz doit impérativement sortir en équilibre thermique avec la nacelle. En outre, pour éviter les problèmes d'oxydation, il nous a paru préférable d'opérer sous le vide dynamique de la pompe à palettes (10^{-2} Torr). Une rampe à vide analogue à celle installée sur la micro-balance et déjà décrite⁷ a été montée. Rappelons que cette installation permet une analyse qualitative des gaz dégagés et une analyse quantitative des condensables. Le signal délivré par les jauges P_1 et P_2 est proportionnel au débit gazeux.

La nacelle est représentée Fig. 2. Elle a été conçue pour pouvoir être remplie en boîte à gants sous atmosphère inerte. Elle est réalisée en acier inox 18.8 et comporte:

- un puits recevant une sonde Pt 100 Ω qui est la résistance d'étalonnage électrique;
- le compartiment recevant le produit;
- un fritté (en acier inox) pour empêcher tout départ de particule solide;
- un échangeur thermique en monel: les calculs montrent qu'il suffit d'une longueur de 10 mm avec 6 trous de 1 mm pour que les gaz soient en équilibre de température avec la nacelle. Cet alliage a été choisi pour des raisons de compatibilité avec l'inox;

le système d'étanchéité constitué d'un joint plan en or pur serré entre deux couteaux;

le tube de sortie (acier réfractaire NS 22 S 3,7 \times 4 mm) portant 4 écrans thermiques;

un robinet permettant d'isoler le produit de l'atmosphère.

Deux rainures, diamétralement opposées, ont été pratiquées dans la nacelle de façon à permettre le passage des fils de platine de diamètre 0,1 mm alimentant la résistance d'étalonnage et leur isolement (perle d'alumine \varnothing 0,4 \times 0,8 mm). Un

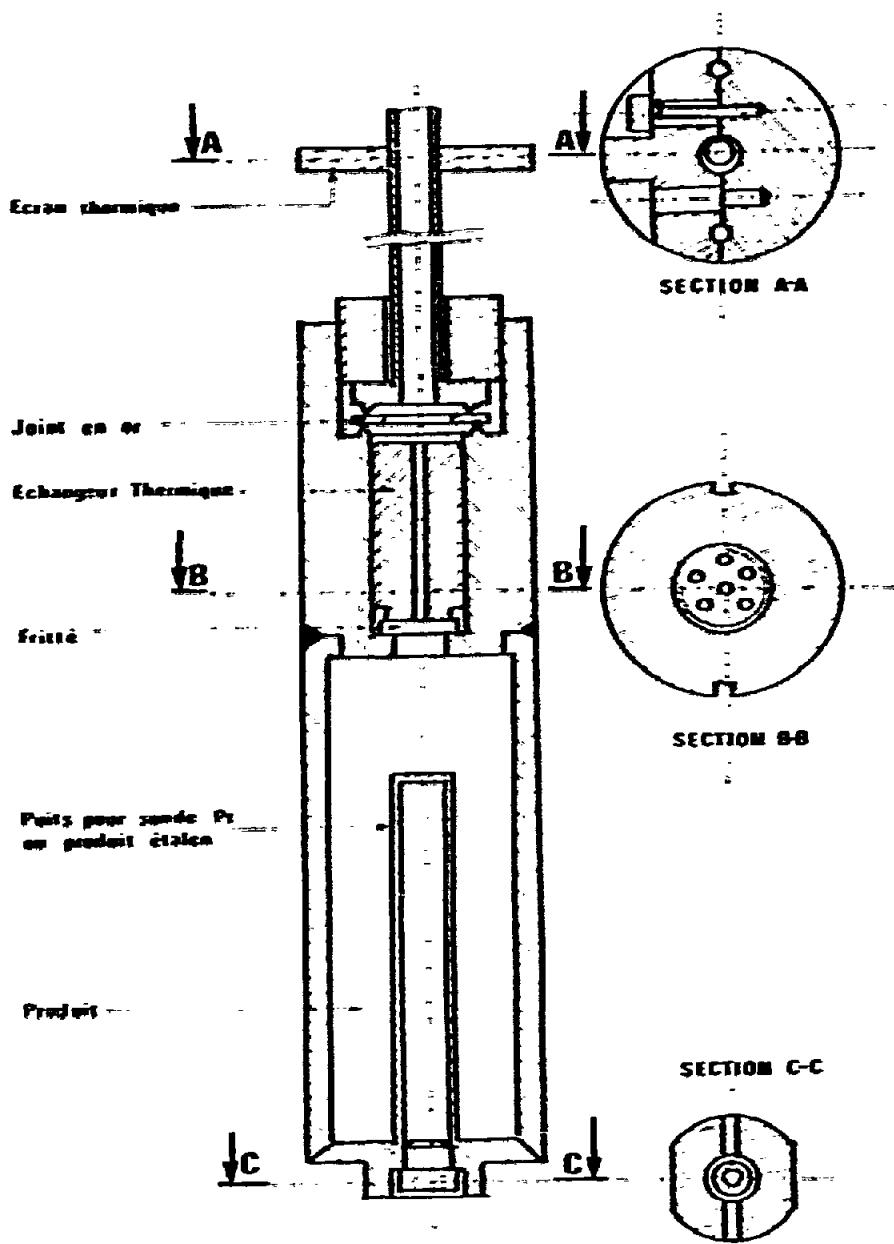


Fig. 2. Cellule de pyrolyse.

montage 4 fils est effectué à la sortie de la nacelle, et les fils sont isolés par une gaine en alumine maintenue par les écrans. Deux nacelles, aussi identiques que possible, ont été réalisées. Elles sont branchées en parallèle sur la ligne de vide, pour qu'elles soient dans les mêmes conditions et que les phénomènes parasites les affectant s'annulent.

RESULTATS

Le calorimètre fournit un signal électrique U proportionnel au flux de chaleur. Il faut donc intégrer cette mesure par rapport au temps pour obtenir la quantité de chaleur. Plusieurs possibilités ont été examinées.

Détermination de la surface par planimétrie: nous avons rapidement abandonné cette méthode à cause de son manque de reproductibilité d'un observateur à un autre. De plus la courbe issue d'un enregistreur analogique est entachée d'une erreur liée à l'appareil de mesure qu'il est pratiquement impossible de mettre en évidence, ce qui risque de conduire à une précision tout à fait illusoire.

Réalisation d'un intégrateur analogique: le signal calorimétrique est intégré par un amplificateur opérationnel (Analog Devices 47K). Deux comparateurs (réglés sur $\pm U_c$) déclenchent un monostable (durée 10 s) fournissant une tension calibrée de signe opposé à la tension à intégrer de façon à ce que la tension de sortie reste dans les limites $\pm U_c$ de l'enregistreur. Nous avons choisi des éléments tels que le produit RC soit égal à 1, le décalage est égal à $\pm U_c$. Les performances de cet appareil se sont révélées assez bonnes, (dérive en température ramenée à l'entrée $5 \mu V ^\circ C^{-1}$).

Exploitation numérique du signal: la méthode des trapèzes est utilisée. Le calcul est fait selon

$$U_i = \text{tension à } t_i$$

$$S = \sum_{i=1}^n \frac{U_i + U_{(i+1)}}{2} (t_{(i+1)} - t_i)$$

$$U_{(i+1)} = \text{tension à } t_{(i+1)}$$

Étalonnage isotherme

Avec les nacelles d'étalonnage fabriquées par Setaram, la reproductibilité de l'appareillage a été testée. Pour ce faire, l'horloge commande le passage du courant ($i = 10 \text{ mA}$) pendant 600 s toutes les 4 heures. Ces essais ont été faits avec un intervalle de temps entre les impressions du signal calorimétrique de 4, 10 et 20 s. Le calcul de la surface est effectué par la méthode des trapèzes.

Il n'y a pas de différence significative des résultats pour ces vitesses d'échantillonnage. L'écart sur 4 étalonnages, à 24 heures d'intervalle, entre la surface la plus grande et la plus petite est de 0,3%, alors que l'intégrateur analogique ne donne pas mieux que 1,5%.

Étalonnage en programme de température

Le calorimètre devant être utilisé en programme de chauffe, il est fondamental de procéder à des étalonnages avec les cellules servant aux expériences et dans les mêmes conditions. La vitesse de chauffe choisie est $20 ^\circ C h^{-1}$. Le signal calorimétrique (sensibilité $100 \mu V$) est enregistré toutes les 10 s, les autres paramètres (température, pression, tension d'étalonnage) toutes les 25 s.

TABLEAU I

DETERMINATION DE LA CONSTANCE DE THERMOLYSE

T (°C)	Chimie													
	46	47	100	132	164	196	230	264	293	333	256	318	197	157
S	1,94766	1,9377	2,349	2,661	2,8864	3,1167	3,3941	3,6215	3,8000	3,8699	3,6039	3,9103	3,2473	2,9533
H (g)	7,3803	7,3546	8,541	9,2325	9,9651	10,7234	11,5163	12,2635	13,0143	13,7696	12,2214	13,7728	10,8750	10,0128
K	3,7893	3,7055	3,6363	3,4657	3,3524	3,4406	3,3910	3,3863	3,4227	3,5581	3,3892	3,5222	3,3489	3,3904
K'	3,8046	3,7998	3,5828	3,4894	3,4244	3,3877	3,3799	3,4010	3,4499	3,5514	3,3954	3,5081	3,3870	3,3162
1/k (°C)	0,4	0,1	1,5	0,7	0,8	1,57	0,4	0,5	0,5	0,2	0,2	0,99	1,12	1,33

Les constantes de thermolyse ont été déterminées à partir des courbes de titrage obtenues par la méthode de la solution saturée.

$k = 1,384 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 4,057$

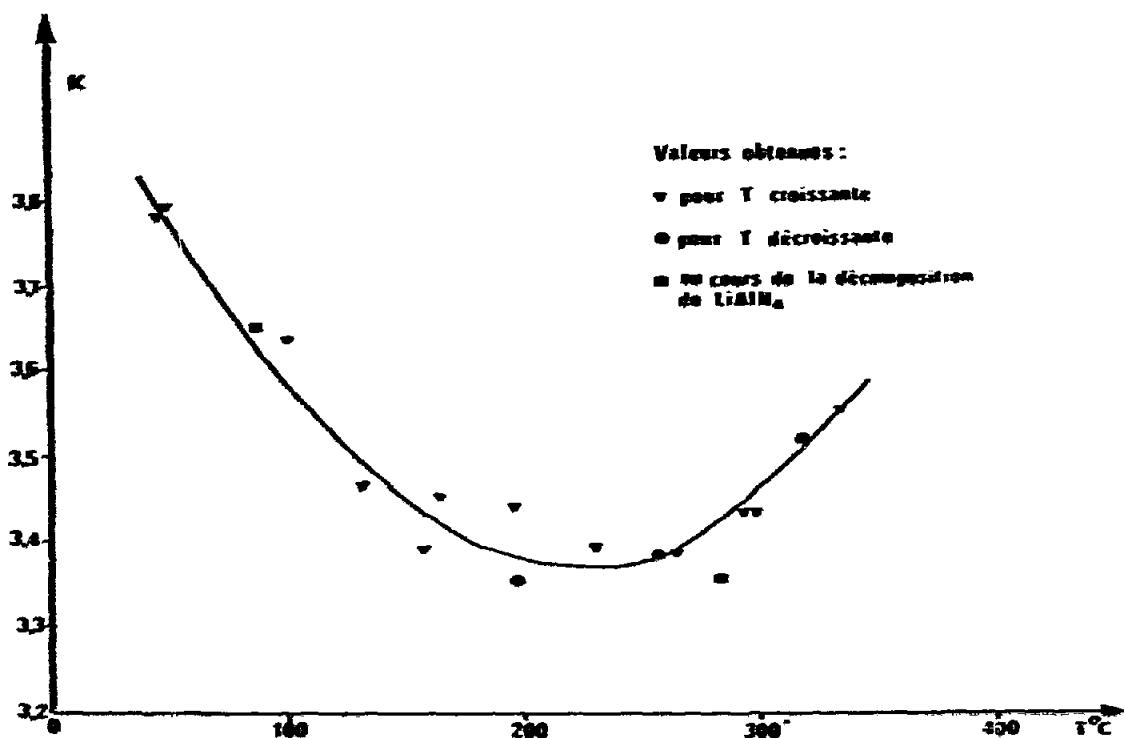


Fig. 3. Courbe d'étalonnage du calorimètre muni des cellules de pyrolyse.

L'étalonnage a lieu avec un intervalle de temps de 5400 s et dure 600 s, l'intensité est 10 mA. Sur tout le domaine de température (ambiante, 350 °C) la dérive de la ligne de base est très faible (environ 10 μV). Le calcul de la surface est fait par la même méthode que précédemment, mais il faut en outre retracer la ligne de base et déduire la surface correspondant à la dérive. Lors du refroidissement du calorimètre, les étalonnages ont été poursuivis.

Dans le Tableau I ont été reportés les résultats. La surface S du pic (en unités arbitraires) est calculée ainsi que la quantité de chaleur dégagée dans la cellule $W' = i \int U_{\text{ct}} dt$. La constante d'étalonnage du calorimètre $k = W/S$ varie beaucoup avec la température (Fig. 3). Cependant, les points à la montée ou à la descente de température se placent sur la même courbe, ce qui montre l'indépendance de l'étalonnage vis-à-vis de la vitesse de chauffe pour les vitesses étudiées. Un lissage de $k = f(T)$ conduit à une fonction du deuxième degré, $k^* = 1,384 \cdot 10^{-5} T^2 - 6,130 \cdot 10^{-3} T + 4,057$. L'écart entre la courbe calculée et les points expérimentaux est en moyenne de 0,7%.

Notons que nous avons admis implicitement que sur le temps d'un étalonnage (environ 30 min) la constante du calorimètre ne varie que très peu, ce qui entraîne une dispersion supplémentaire des points expérimentaux.

Vérification de l'étalonnage

Dans le but de comparer les résultats obtenus avec l'effet Joule à un étalonnage chimique, il a paru nécessaire de se référer à l'enthalpie de fusion de plusieurs métaux

et comparer les valeurs trouvées à celles données dans la littérature. Pour cela, la sonde platine d'étalonnage a été remplacée par un tube en verre de même dimension contenant le métal étudié. L'indium, le plomb, et l'étain ont été choisis.

Pour le calcul des quantités de chaleur, l'énergie est calculée directement par

$$W = \sum k(T) S_i \quad k = \text{constante d'étalonnage}$$

Dans le calculateur (Texas SR 60) sont introduits, la fonction $k(T)$, la vitesse de chauffe, la température et l'heure initiales, l'intervalle de temps (constant entre chaque mesure), puis chaque point expérimental.

Le programme recalculé $k(T)$ à chaque nouvelle donnée, l'élément de surface correspondant puis la somme $\sum k(T) S_i$. En cas de dérive de la ligne de base, la fonction

TABLEAU 2

DETERMINATION DE L'ENTHALPIE DE FUSION DE METAUX

Métal	Masse (mg)	Fusion 1		Fusion 2		Cristallisation	
		S (V ≈ s)	.ΔH (kcal mol ⁻¹)	S (V ≈ s)	.ΔH (kcal mol ⁻¹)	S (V ≈ s)	.ΔH (kcal mol ⁻¹)
In	255	2,428	0,805	2,4312	0,801	2,423	0,801
Sn	211,6	3,755	1,705	3,859	1,752	3,852	1,762
Pb	223,4	1,526	1,176	1,550	1,182	1,539	1,180

Référence

	6	13	8	9	10	11	Nos résultats	12
In	0,780	0,781	—	0,78	—	0,793 ± 14	0,801 ± 16	0,800
Sn	1,67	1,72	1,72	1,72	—	1,698 ± 25	1,757 ± 35	—
Pb	1,141	1,224	1,141	1,14	1,141	1,153 ± 20	1,178 ± 23	—

TABLEAU 3

REPRODUCTIBILITÉ DE L'APPAREILLAGE

Pic No.	1	2	3	4	5	6	7	8
.ΔH (cal mol ⁻¹)	800,89	800,95	805,12	796,19	796,34	804,21	805,87	791,26

$$\text{Moyenne } \bar{x} = 800,10 \text{ cal mol}^{-1} \left\{ \bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} \right\}$$

$$\text{Écart type } S = 5,13 \text{ cal} \left\{ S^2 = \frac{\sum x_i^2 - N \bar{x}^2}{N - 1} \right\}$$

$u_2 = f(t)$ la représentant est introduite à la fin du calcul précédent, et la machine recalcule chaque point. Connaissant l'heure, la température donc $k(T)$ sont déduits, puis la valeur corrigée de l'énergie est déterminée. Pour tester ce calcul, des dérives volontaires de la ligne de base ont été créées en perturbant le programme de chauffe avant la fusion. Les valeurs trouvées sont: 0,801, 1,757 et 1,178 kcal mol⁻¹ pour l'indium, l'étain et le plomb, respectivement (Tableau 2).

Pour tester la reproductibilité de l'appareil et des méthodes de calcul l'enthalpie de fusion de l'indium a été mesurée à un intervalle de temps régulier sur une période de 7 mois. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3.

La comparaison avec les valeurs de la littérature est rassemblée dans le Tableau 2. Nous pensons que l'erreur sur nos déterminations est d'environ 2% bien qu'il soit très difficile de l'évaluer d'une façon objective.

CONCLUSION

L'appareillage et les méthodes de dépouillement des résultats que nous venons de présenter permettent des mesures d'effets thermiques en programme de température avec une précision estimée à 2%. L'établissement de la courbe représentant la constante k du calorimètre avec la température est indispensable. La plus grande difficulté, déjà évoquée par de nombreux auteurs est le tracé de la ligne de base.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. Clasen, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 322-31.
- 2 K. N. Semenko et V. I. Surov, *J. Inorg. Chem. (U.S.S.R.)*, 16 (1971) 1516. L. G. Fasolino, *NASA Sci. Tech. Aerospace Rep.*, 1 (12) (1963) 797. M. B. Smith et G. G. Bass, Jr., *Chem. Eng. Data Ser.*, 8 (3) (1963) 342. W. D. Davis, L. S. Mason et G. Siegeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2775-2781. T. Mukaibo et H. Ryu, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 69 (9) (1966) 1693-1698.
- 3 P. Claudy, *Thèse*, Lyon, 1968.
- 4 B. Bonnetot, Résultats non publiés.
- 5 E. Calvet, *J. Chim. Phys.*, (39) 3,9 (1962). E. Calvet, H. Thibon et H. Gambino, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2132. E. Calvet, M. Gambino et M. L. Michel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2208. Le Vang My, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 545; (1965) 366. J. P. Bros, *Colloque CNRS Marseille*, 29 juillet 1965.
- 6 I. Barin et O. Knake, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1973.
- 7 P. Claudy, B. Bonnetot, J. Etienne et G. Turck, *J. Thermal. Anal.*, 8 (2) (1975) 255-63.
- 8 J. F. Elliot et M. Gleiser, *Thermochemistry for Steelmaking*, Addison-Wesley, London, 1963.
- 9 K. K. Kelley, *U.S. Bur. Mines, Bull.*, (1960) 584.
- 10 J.A.N.A.F., *Thermochemical Tables*, 2nd edn., NS RDS-NBS 37, 1971.
- 11 L. Malaspina, R. Gigli et V. Piacenta, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, (8) (1971) 211-215.
- 12 M. J. Richardson et N. G. Savill, *Thermochim. Acta*, 12 (1975) 221.
- 13 *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Cleveland, Ohio, 53rd edn., 1972.